

CLIPPEDIMAGE= JP409183873A

PAT-NO: JP409183873A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09183873 A

TITLE: PRODUCTION OF POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: July 15, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAWAMURA, TETSUYA

TERAYA, TATSUO

SHIMIZU, SATOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TONEN CORP

N/A

APPL-NO: JP07352190

APPL-DATE: December 28, 1995

INT-CL (IPC): C08L023/10; C08K003/34 ; C08K005/05 ; C08K005/098 ; C08K005/52

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polypropylene resin composition excellent in elasticity modulus and heat resistance.

SOLUTION: This resin composition consists of (A) 40-99 pts.wt. of polypropylene resin, (B) 1-60 pts.wt. of talc and (C) 0.001-5 pts.wt. of a crystallization promoter per 100 pts.wt. of (A)+(B). In this case, the polypropylene resin (A) is a highly stereo regular polypropylene resin satisfying $\Delta H_m = 24.50 + 1.583 \log MFR$ where (MFR) is the melt flow rate of the polypropylene resin observed according to ASTM D1238 and the ΔH_m is the heat of fusion(cal/g) observed as the melting peak obtained as follows; heating to 230°C, cooling to 50°C and heating again to 230°C at the rate 10°C/min in differential scanning calorimetry. The polypropylene resin (A) and crystallization promoter (C) are melt-blended and further melt-blended with talc(B).

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-183873

(43)公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/10	KEF		C 08 L 23/10	KEF
C 08 K 3/34			C 08 K 3/34	
5/05	KEL		5/05	KEL
5/098	KEP		5/098	KEP
5/52	KFM		5/52	KFM

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-352190

(22)出願日 平成7年(1995)12月28日

(71)出願人 390022998
東燃株式会社
東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72)発明者 河村 哲也
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 寺屋 竜男
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 清水 聰
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 河備 健二 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 弾性率、耐熱性が優れたポリプロピレン系樹脂組成物を製造する方法を提供する。

【解決手段】 (A) ポリプロピレン系樹脂40~99重量部、(B)タルク1~60重量部ならびに、(A)+(B)=100重量部に対して(C)結晶核剤0.001~5重量部を含む樹脂組成物の製造方法であって、(A)ポリプロピレン系樹脂として、ASTM D1238に従い測定したメルトフローレート(MFR)と、示差走査熱量測定において、230°Cに昇温した後、50°Cまで降温させ、再度10°C/分の速度で230°Cまで昇温させたときのピークを融解ピークとして求めた融解熱(ΔH_m) (単位 cal/g) とが、次式(I):

【数1】

$$\Delta H_m \geq 24.50 + 1.583 (\log MFR) \quad (I)$$

の関係を満たす高立体規則性ポリプロピレン系樹脂を使用し、かつ(A)ポリプロピレン系樹脂および(C)結晶核剤を溶融ブレンドし、次いで、該溶融ブレンド物と(B)タルクとを溶融ブレンドすることを特徴とする方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリプロピレン系樹脂40~99重量部、(B) タルク 1~60重量部ならびに、(A) および (B) の合計100 重量部に対して (C) 結晶核剤0.001 ~5重量部を含む樹脂組成物の製造方法であって、(A) ポリプロピレン系樹脂として、ASTM D 12 38に従い測定したメルトフローレート (MFR) と、示差走査熱量測定において、230 °Cに昇温した後、50°Cまで降温させ、再度10°C/分の速度で230 °Cまで昇温させたときのピークを融解ピークとして求めた融解熱 (ΔH_m) (単位 cal/g) とが、次式 (I) :

【数1】

$$\Delta H_m \geq 24.50 + 1.583 (\log MFR) \quad (I)$$

の関係を満たす高立体規則性ポリプロピレン系樹脂を使用し、かつ (A) ポリプロピレン系樹脂および (C) 結晶核剤を溶融ブレンドし、次いで、該溶融ブレンド物と (B) タルクとを溶融ブレンドすることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法に関し、さらに詳しくは、工業材料用途、一般雑貨用途等に利用することができるポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】ポリプロピレン系樹脂は、自動車、家電などの工業材料用途、各種容器、日用品などの一般雑貨用途等に広く利用されている。その弹性率、耐熱性を向上させる手段としてタルクを添加することが一般に行われている。一方、弹性率を向上させる手段としては、結晶核剤を添加する手法もある。そこで、両者を併用することも行われている(特公昭59-1741号公報)。

【0003】また、ポリプロピレン系樹脂として、プロピレン-エチレンブロック共重合体を用い、これに結晶核剤およびタルクを添加した組成物は、透明性が改善されると共に剛性や低温耐衝撃性が良好であることが特平3-74264号公報に開示されている。

【0004】上記のような樹脂組成物を製造するには、通常各成分を一括混練する。すると、タルクは結晶核剤を吸着しやすく、吸着された結晶核剤はその機能を十分に発揮することができない。そこで結晶核剤を必要量以上に添加しなければならなくなる。ところが、場合によっては、結晶核剤を多く配合すると、樹脂の耐衝撃性を低下させてしまうことがある。また、特公平3-74264号公報に開示されているタルクの配合量は、プロピレン-エチレンブロック共重合体100 重量部に対して、0.01~3.0 重量部である。このような少量のタルクの配合はフィルム用途には適しているが、射出成形品とした場合に

【0005】本発明は、タルクおよび結晶核剤を含むポリプロピレン系樹脂組成物において、添加した結晶核剤の機能を十分に発揮させ、弹性率、耐熱性が優れたポリプロピレン系樹脂組成物を製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) ポリプロピレン系樹脂40~99重量部、(B) タルク 1~60重量部ならびに、(A) および (B) の合計100 重量部に対して (C) 結晶核剤0.001 ~5重量部を含む樹脂組成物の製造方法であって、(A) ポリプロピレン系樹脂として、ASTM D 12 38に従い測定したメルトフローレート (MFR) と、示差走査熱量測定において、230 °Cに昇温した後、50°Cまで降温させ、再度10°C/分の速度で230 °Cまで昇温させたときのピークを融解ピークとして求めた融解熱 (ΔH_m) (単位 cal/g) とが、次式 (I) :

【0007】

【数2】

20 $\Delta H_m \geq 24.50 + 1.583 (\log MFR) \quad (I)$
の関係を満たす高立体規則性ポリプロピレン系樹脂を使用し、かつ (A) ポリプロピレン系樹脂および (C) 結晶核剤を溶融ブレンドし、次いで、該溶融ブレンド物と (B) タルクとを溶融ブレンドすることを特徴とする方法である。

【0008】本発明の好ましい態様を以下に示す。

(イ) 樹脂組成物が、(A) ポリプロピレン系樹脂70~95重量部、(B) タルク5~30重量部ならびに、(A) および (B) の合計100 重量部に対して、(C) 結晶核剤0.005 ~3重量部を含む上記のいずれかの方法。

(ロ) 樹脂組成物が、(A) ポリプロピレン系樹脂70~95重量部、(B) タルク5~30重量部ならびに、(A) および (B) の合計100 重量部に対して、(C) 結晶核剤0.01~2重量部を含む上記のいずれかの方法。

(ハ) ポリプロピレン系樹脂が、メルトフローレート (MFR) 0.01~1000である上記のいずれかの方法。

(ニ) ポリプロピレン系樹脂において、MFRと ΔH_m とが、次式(II) :

【0009】

【数3】

40 $\Delta H_m \geq 24.55 + 1.583 (\log MFR) \quad (II)$
の関係を満たす上記のいずれかの方法。

(ホ) 結晶核剤が、リン酸系結晶核剤である上記のいずれかの方法。

(ヘ) 結晶核剤が、p-(t-ブチル)安息香酸アルミニウム塩である上記のいずれかの方法。

(ト) 成分 (A) および (C) を含む溶融ブレンド物と、成分 (A) および (B) を含む溶融ブレンド物とを、さらに溶融ブレンドする上記のいずれかの方法。

【発明の実施の形態】本発明においては、(A) ポリプロピレン系樹脂として、特定のポリプロピレン系樹脂を使用する。そのようなポリプロピレン系樹脂とは、ASTM D 1238 に従い測定したメルトフローレート *

$$\Delta H_m \geq 24.50 + 1.583 (\log MFR)$$

の関係を満たす高立体規則性ポリプロピレン系樹脂である。好ましくは、次式(II)：

$$\Delta H_m \geq 24.55 + 1.583 (\log MFR)$$

の関係を満たす。さらに好ましくは、次式(III)：

【0013】

★10

$$\Delta H_m \geq 24.60 + 1.583 (\log MFR)$$

の関係を満たす。上記の関係を満たすものでないと、剛性、耐熱性が不十分な成形品が得られる。上記の関係を満たすものであればよく、ホモポリプロピレン、プロピレンと α -オレフィンとの共重合体(ブロック共重合体およびランダム共重合体を含む)等が挙げられ、好ましくは耐衝撃性プロピレン共重合体(ICP)、例えばプロピレン-エチレンブロック共重合体が挙げられる。共重合体の場合、プロピレンとの共重合成分の量は、弾性率を著しく低下させないように、共重合体全体の50重量%以下のものが望ましい。

【0014】ここで、示差走査熱量測定(DSC)により測定した融解熱(ΔH_m)とは、アルミニバンに試料を封入し、230℃に昇温した後、50℃まで降温させ、再度10℃/分の速度で230℃まで昇温させたときのピークを融解ピークとし、対応する熱量を試料量で除して算出した値(単位 cal/g)を意味する。また、メルトフローレート(MFR)は、ASTM D 1238 に従い、230℃、荷重2.16 kg の条件で測定した値である。ポリプロピレン系樹脂のMFRは、0.01~1000であるのが好ましい。0.01未満の場合、成形加工性が悪くなる傾向があり、また1000を超えると、耐衝撃性や延性が低下する傾向がある。

【0015】このようなポリプロピレン系樹脂は、その製造方法は特に限定されないが、例えばポリプロピレン単独重合体の場合は、特開平7-206921号公報に詳細に記載された方法、すなわち塩化マグネシウム担持型立体規則性触媒を用い、これに適当なシラン添加予備重合、シラン添加本重合を組合せる方法により製造したものが好ましい。この方法は具体的には、(a)マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与性化合物を必須成分とする固体成分を、(b)有機アルミニウム化合物および(c)有機ケイ素化合物の存在下で、(d)オレフィンと接触させる(予備重合)ことにより得られる触媒成分を用いて、プロピレンまたは所望によりこれと他のオレフィンを、重合または共重合する(本重合)ことにより行う。

【0016】上記(a)固体成分は例えば、マグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与性化合物を接触

* (MFR) と、示差走査熱量測定(DSC)により測定した融解熱(ΔH_m)とが、次式(I)：

【0011】

【数4】

(I)

※【0012】

【数5】

(II)

★【数6】

★10

(III)

☆原子を含有しない場合には、これにハロゲン化合物を加えて接触させる。マグネシウム化合物としては、例えばMg(C₂H₅)₂等のジアルキルマグネシウム；Mg(C₆H₅)₂等のジアリールマグネシウム；Mg(O₂C₄H₉)₂等のジアルコキシマグネシウム；Mg(O₂C₆H₅)₂等のジアリールオキシマグネシウム；C₂H₅MgBr等のハロゲン化アルキルマグネシウム；C₆H₅MgCl等のハロゲン化アリールマグネシウム；(C₄H₉O)MgBr等のハロゲン化アルコキシマグネシウム；(C₆H₅O)MgCl等のハロゲン化アリールオキシマグネシウム；MgCl₂等のハロゲン化マグネシウムなどが挙げられる。マグネシウム化合物は、(a)固体成分調製の際に、金属マグネシウムから調製することもできる。チタン化合物は、二価、三価または四価のチタン化合物が使用でき、好ましい具体例としては、四塩化チタン、トリクロロエトキシチタン、ジクロロジブロキシチタン、ジクロロジフェノキシチタン等が挙げられる。電子供与性化合物としては、例えばカルボ

20 ン酸およびその誘導体(無水物、エステル、ハライド等)、アルコール類、フェノール類、エーテル類、ケトン類、アミン類、アミド類、ニトリル類、アルデヒド類、アルコレート類等が挙げられる。ハロゲン化合物としては、例えばメチルクロリド等のハロゲン化炭化水素；クロロエタノール等のハロゲン化アルコール；ブロモフェノール等のハロゲン化フェノール；HSiCl₃等のハロゲン化ケイ素化合物；金属ハライドなどが挙げられる。上記化合物の接触は、不活性媒体(例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等)の存在下または不存在下で、混合攪拌することにより行われ、また40~150℃の加熱下で行うことができる。(a)固体成分の調製は、特開昭63-264607号公報、特開昭58-198503号公報および特開昭62-146904号公報に詳細に開示されている方法を用いるのが好ましい。その中の1つの好ましい方法を示すと、(イ)金属マグネシウム、(ロ)ハロゲン化炭化水素、(ハ)一般式X_nM(OR)_{m-n}(ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子またはC₁~C₂₀炭化水素であり；MはB、C、Al、SiまたはPであり；Rは

30

ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルコール、ハロゲン化ケイ素等のハロゲン化合物)を、(d)オレフィンと接触させ、(c)有機ケイ素化合物を、(b)有機アルミニウム化合物を、(a)固体成分と組合せる。この組合せは、(a)と(b)の組合せ、(a)と(c)の組合せ、(b)と(c)の組合せ等の組合せである。

40

この組合せは、(a)と(b)の組合せ、(a)と(c)の組合せ、(b)と(c)の組合せ等の組合せである。

この組合せは、(a)と(b)の組合せ、(a)と(c)の組合せ、(b)と(c)の組合せ等の組合せである。

$>n \geq 0$ である)で示される化合物を接触させることにより得られるマグネシウム含有固体を(二)ハロゲン含有アルコールと接触させ、次いで(ホ)電子供与性化合物および(ヘ)チタン化合物と接触させる(特開昭63-264607号公報に記載の方法)。

【0017】予備重合は、上記した(a)固体成分を、(b)有機アルミニウム化合物および(c)有機ケイ素化合物の存在下で、(d)オレフィン(例えばエチレン、プロピレン、ブテン等の α -オレフィン)と接触させる。有機アルミニウム化合物としては、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等が挙げられる。有機ケイ素化合物としては、例えばビス(オキサシクロペント-3-イル)ジメトキシシラン、ジメトキシメチル-2-オキサシクロヘキシルシラン、2,3,4-トリメチル-3-アザシクロベンチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。また、必要に応じて、電子供与性化合物を予備重合時に加えるのが好ましい。そのような電子供与性化合物としては、例えばテトラメトキシラン、テトラフェノキシシラン、ビニルトリエトキシラン等の有機ケイ素化合物が好ましい。

【0018】予備重合は、不活性媒体の存在下で行うのが好ましく、通常100℃以下の温度で行う。重合方式は、バッチ式でも連続式でもよく、また1段で行っても、2段以上の多段で行ってもよい。好ましくは、予備重合系での(b)有機アルミニウム化合物の濃度は、10~500ミリモル/リットルとなるように用いられ、

(a)固体成分中のチタン1g原子当たり1~50,000モルとなるように用いられる。(c)有機ケイ素化合物は、予備重合系での濃度が5~1000ミリモル/リットルとなるように用いられる。予備重合により(a)固体成分中にオレフィンポリマーが取り込まれるが、そのポリマー量を(a)固体成分1g当たり0.1~200gとするのが好ましい。

【0019】このように調製された触媒成分は、不活性媒体で希釈または洗浄することができる。洗浄後、乾燥してもよい。

【0020】かくして得られた触媒成分を用いて、有機金属化合物、さらには必要に応じて電子供与性化合物と組合せて、プロピレンの単独重合、または他のモノオレフィンとの共重合などの本重合を行う。有機金属化合物としては、Li、Mg、Ca、Zn、Alの有機化合物を使用できる。中でも特に、有機アルミニウム化合物が好ましく、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム;ジエチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムモノハライド;エチルアルミニウムジプロミド等のモノアルキルアルミニウムジハライド;メチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキル

トキシド等のジアルキルアルミニウムモノアルコキシド;ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等が挙げられる。電子供与性化合物としては、例えばジ(1-メチルブチル)ジメトキシシラン、ジネオペンチルジメトキシシラン、ネオペンチルトリエトキシシラン等の有機ケイ素化合物が挙げられる。

【0021】本重合反応は、気相もしくは液相(例えばブタン、イソブタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の不活性炭化水素中および液状モノマー中)で、重合温度-80~+150℃で、重合圧力1~60気圧で行うことができる。得られる重合体の分子量の調節は、水素もしくは他の公知の分子量調節剤を存在せしめて行うことができる。重合反応はバッチ式でも連続式でもよく、また1段で行っても、2段以上の多段で行ってもよい。

【0022】上記のようにして得られる触媒成分を用いて重合反応を行うと、示差走査熱量測定(DSC)から求められる融解熱(ΔH_m)とメルトフローレート(MFR)との関係が、前記式(1)で示される高結晶性ポリプロピレン系樹脂を得ることができる。

【0023】また、本発明で使用するポリプロピレンブロック共重合体の好ましい製造方法は、特開平7-62047号公報に記載された、プロピレンを重合して高結晶性ポリプロピレンとする工程(以下に示す工程a)と、プロピレンとエチレンを共重合する工程(以下に示す工程b)とから成る方法である。

(1) 工程a

工程aは、先にポリプロピレン単独重合体の製造方法のところで述べた触媒成分の存在下でプロピレンを重合することからなる。重合反応は、気相、液相のいずれで行ってもよく、液相で重合させる場合は、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素中および液状モノマー中で行うことができる。重合温度は、通常-80℃~+150℃、好ましくは40~120℃である。重合圧力は、例えば1~60気圧である。また、得られる重合体の分子量の調節は、水素もしくは他の公知の分子量調節剤を存在せしめることにより行われる。

【0024】工程aでは、そこで得られるポリプロピレンが該ブロック共重合体の50~98重量%、特に70~95重量%となるようにするのが望ましい。

(2) 工程b

プロピレンとエチレンとの共重合は、先にポリプロピレン単独重合体の製造方法のところで述べた触媒成分の存在下で行われる。共重合は、そこで得られる共重合体中のエチレン含有量が30~95重量%、望ましくは40~80重量%となるように、プロピレンとエチレンとを接触して反応させることによりなされる。共重合反応は、工程a

でき、また水素等の分子量調節剤の使用も工程aの場合と同じである。

【0025】工程bで得られる共重合体の量は、該ブロック共重合体の2~50重量%、特に5~30重量%となるようにするのが望ましい。

【0026】上記工程aおよび工程bは、その順序に、または逆に行う直列方式の他、工程aと工程bとを並列に行い、それぞれで得られるポリマーを合体する方法を採用することもできる。その中でも、工程aおよび工程bをその順序に行う直列方式が装置上有利であり、望ましい。

【0027】本発明において使用する(B)タルクは、粒径等については特に限定されない。また、タルクは、表面処理を施してあってもよい。

【0028】表面処理を行う場合には、有機シラン系またはチタニウム系カップリング剤、各種界面活性剤、シリコーンオイル、各種シラン化合物、金属石鹼、高級アルコール、重合性モノマー、ポリオレフィン、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン等を用いることができる。特にタルクの凝集を抑制し、組成物中の分散を向上させる効果が高い、シランカップリング剤やシリコーンオイルなどの各種シラン化合物が好ましい。

【0029】上記した(A)ポリプロピレン系樹脂および(B)タルクは、(A)40~99重量部に対して、(B)1~60重量部が配合される。より好ましくは、(A)70~95重量部に対して、(B)5~30重量部である。タルクの量が少なすぎるとポリプロピレン系樹脂の曲げ弹性率、耐熱性を向上させることができず、また多すぎると耐衝撃性が低下する。

【0030】本発明において使用する(C)結晶核剤は、好ましくは、リン酸系結晶核剤、ソルビトール系結晶核剤、p-(t-ブチル)安息香酸アルミニウム塩結晶核剤およびβ晶結晶核剤からなる群より選択される化合物である。リン酸系結晶核剤としては、例えばビス(4-t-ブチルフェニル)リン酸、ビス(4-t-アミルフェニル)リン酸、ビス(4-t-オクチルフェニル)リン酸、ビス(2,4-ジブチルフェニル)リン酸、ビス(2,4-ジオクチルフェニル)リン酸、ビス(2-t-ブチル-4-メチルフェニル)リン酸、ビス(2-t-ブチル-4-エチルフェニル)リン酸、ビス(2-t-ブチル-4,6-ジメチルフェニル)リン酸、ビス(2-シクロヘキシル-4-メチルフェニル)リン酸、ビス(2- α -メチルシクロヘキシル-4-メチルフェニル)リン酸、ビス(4-フェニルフェニル)リン酸、ビス(4-クミルフェニル)リン酸、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)リン酸、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)リン酸、2,2'-メチレンビス(4,6-ジメチルフェニル)リン酸、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- α -メチル

ス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)リン酸、2,2'-エチデンビス(4-sec-ブチル-6-t-ブチルフェニル)リン酸、2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)リン酸、2,2'-チオビス(4-t-オクチルフェニル)リン酸、2,2'-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)リン酸、2,2'-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)リン酸、およびこれらの塩、例えばナトリウム塩等が挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上組合せて用いることもできる。中でも、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)リン酸ナトリウムは、商標アデカスタブNA-11として、また、ビス(4-t-ブチルフェニル)リン酸ナトリウムは、商標アデカスタブNA-10として、いずれも旭電化(株)より市販されている。

【0031】ソルビトール系結晶核剤としては、例えばジベンジリデンソルビトール、ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-クロロベンジリデン)ソルビトール等が挙げられる。ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールは、商標ゲルオールMDとして、新日本理化(株)より、またビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトールは、商標NC-4として三井東圧化学(株)より市販されている。

【0032】p-(t-ブチル)安息香酸アルミニウム塩結晶核剤は、例えばシェル結晶核剤として、シェル化学(株)より市販されている。

【0033】β晶結晶核剤としては、例えばカルボン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩類(例えば安息香酸ナトリウム、1·2-ヒドロキシステアリン酸カリウム、コハク酸マグネシウム、フタル酸マグネシウム等)、二塩基または三塩基カルボン酸のジまたはトリエステル類、芳香族スルホン酸系化合物(例えばベンゼンスルホン酸ナトリウム)、フタロシアニン系化合物(例えばフタロシアニンブルー等)やキナクリドン等の顔料などが挙げられる。中でも、キナクリドンが好ましい。

【0034】本発明においては、上記した結晶核剤を単独で、または2種以上組合せて用いることができる。

【0035】(C)結晶核剤は、(A)および(B)の合計100重量部に対して、0.001重量部以上、好ましくは0.005重量部以上、より好ましくは0.01重量部以上で、かつ5重量部以下、好ましくは3重量部以下、より好ましくは2重量部以下の量配合される。結晶核剤の量が少なすぎると結晶核剤としての効果が低く、また多すぎると樹脂の耐衝撃性が低下する。

【0036】本発明の方法は、上記した(A)ポリプロピレン系樹脂および(C)結晶核剤を予め溶融ブレンドし(第1段階の溶融ブレンド)、得られた溶融ブレンド物に(B)タルクを添加して再び溶融ブレンドする(第2段階の溶融ブレンド)ことを特徴とする。これは、第1段階の溶融ブレンドで、成分(A)の少なくとも一部

(B)、あるいはこれと成分(A)の残部とを溶融ブレンドすることを意味する。

【0037】第1段階の溶融ブレンド(ポリプロピレン系樹脂および結晶核剤を含む)、および第2段階の溶融ブレンド(第1段階の溶融ブレンド物およびタルクを含む)は、溶融混練法により行うことができ、例えば1軸混練機、2軸混練機、バンパリーミキサー等慣用の溶融混練装置を用いることができる。第1段階の溶融混練は、120～300℃で行うのが好ましく、より好ましくは180～250℃である。また第2段階の溶融混練は、120～300℃で行うのが好ましく、より好ましくは180～250℃である。第1段階の溶融ブレンドの後に、溶融ブレンド物をペレット化して、このペレットとタルクとを再度溶融ブレンドしても、あるいは第1の溶融ブレンドに引き続き、連続的にタルクをブレンド(例えば、サイドフィードなどのインラインブレンド)してもよい。また、成分(A)および(C)を溶融ブレンドしておいて、これに、成分(A)および(B)を含む溶融ブレンド物を加えて、さらに溶融ブレンドすることもできる。

【0038】本発明の方法においては、熱安定剤、酸化防止剤、帶電防止剤等慣用の各種添加剤を単独もしくは併用して添加することができる。添加剤の添加は、第1段階もしくは第2段階の溶融ブレンドのいずれにおいて行ってもよいが、好ましくは第1段階の溶融ブレンドにおいて行う。また、第1段階で添加した後に、第2段階においても樹脂の劣化を抑制するために、熱安定剤、酸化防止剤等を再度添加してもかまわない。

【0039】また、エチレン-プロピレンゴム(EPR)、スチレン-エチレン-ブタジエンゴム(SEBS)等のゴム類を添加することもできる。ゴム類は、第1段階もしくは第2段階の溶融ブレンドのいずれにおいて添加してもよいが、第2段階の溶融ブレンドにおいて添加するのが好ましい。

【0040】

【作用】ポリプロピレン系樹脂にタルクおよび結晶核剤を添加して樹脂組成物を製造する場合には、従来、すべての成分を一括して溶融ブレンドしていた。ところが、予め結晶核剤をポリプロピレン系樹脂と溶融ブレンドしておくと、後でタルクを添加しても、結晶核剤のタルクへの吸着が抑制されるので、添加した結晶核剤の機能を十分に発揮させることができ、組成物の弾性率や耐熱性を効果的に向上できることが、本発明において見出された。また、本発明においては、高立体規則性ポリプロピレン系樹脂を使用することにより、曲げ弾性率、耐熱性に特に優れた樹脂組成物が得られる。

【0041】

【実施例】以下の実施例により、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0042】

は、セイコー電子工業(株)製のDSC220Cを用いて、次のようにして行った。

サンプル調製

210℃で1分間プレス成形した0.5mm厚のシートから、10mgを打ち抜き、アルミパンに封入した。

測定条件

230℃で5分間保持した後、10℃/分にて50℃まで降温し、50℃で5分間保持し、次いで10℃/分にて230℃まで昇温した。この昇温時の85℃～175℃のピークを融解ピークとし、対応する熱量(cal)を試料量(g)で除して融解熱(ΔHm)を算出した。

【0043】また、曲げ弾性率は、ASTM D790に従い測定し、アイソット衝撃強度はASTM D256に従い、23℃にて、ノッチ付アイソット衝撃強度を測定し、熱変形温度はASTM D648に従い測定した。

【0044】実施例1

(1) 高立体規則性ホモポリプロピレンの製造

成分(a)の調製

20 還流冷却器をつけた1リットルの反応容器に、窒素ガス雰囲気下、チップ状の金属マグネシウム(純度99.5%、平均粒径1.6mm)8.3gおよびn-ヘキサン250mlを入れ、68℃で1時間攪拌後、金属マグネシウムを取り出し、65℃で減圧乾燥するという方法で予備活性化した金属マグネシウムを得た。

【0045】次に、この金属マグネシウムに、n-ブチルエーテル140mlおよびn-ブチルマグネシウムクロリドのn-ブチルエーテル溶液(1.75モル/リットル)を0.5ml加えた懸濁液を55℃に保持し、さらにn-ブチルエーテル50mlにn-ブチルクロリド38.5mlを溶解した溶液を50分間かけて滴下した。攪拌下、70℃で4時間反応を行った後、反応液を25℃に保持した。

【0046】次いで、この反応液に、HC(OCH₂H₅)₃55.7mlを1時間かけて滴下した。滴下終了後、60℃で15分間反応を行い、反応生成固体をn-ヘキサン各300mlで6回洗浄し、室温で1時間減圧乾燥し、マグネシウム19.0%、塩素28.9%を含むマグネシウム含有固体31.6gを回収した。

【0047】還流冷却器、攪拌機および滴下ロートを取り付けた300mlの反応容器に、窒素ガス雰囲気下、マグネシウム含有固体6.3gおよびn-ヘプタン50mlを入れ、懸濁液とし、室温で攪拌しながら、2,2,2-トリクロロエタノール20ml(0.02ミリモル)とn-ヘプタン11mlの混合溶液を滴下ロートから30分間かけて滴下し、さらに80℃で1時間攪拌した。得られた固体を沪別し、室温のn-ヘキサン各100mlで4回洗浄し、さらにトルエン各100mlで2回洗浄して、固体成分を得た。

【0048】上記の固体成分にトルエン40mlを加え、さらに四塩化チタン/トルエンの体積比が3/2になる

11

に、フタル酸ジ-n-ブチル2m lとトルエン5m lの混合溶液を5分間で滴下した後、120 °Cで2時間攪拌した。得られた固体状物質を90°Cで沪別し、トルエン各100m lで2回、90°Cで洗浄した。さらに、新たに四塩化チタン/トルエンの体積比が3/2になるように四塩化チタンを加え、120 °Cで2時間攪拌し、室温の各100m lのn-ヘキサンにて7回洗浄して成分(a) 5.5gを得た。

予備重合

攪拌機を取り付けた500 m lの反応器に、窒素ガス雰囲気下、上記で得られた成分(a) 3.5 gおよびn-ヘプタン300 m lを入れ、攪拌しながら、5°Cに冷却した。次に、トリエチルアルミニウム(以下、TEALと略記する)のn-ヘプタン溶液(2.0モル/リットル)および2,3,4-トリメチル-3-アザシクロペンチルトリメトキシシランを、反応系におけるTEALおよび2,3,4-トリメチル-3-アザシクロペンチルトリメトキシシランの濃度がそれぞれ100ミリモル/リットルおよび10ミリモル/リットルとなるように添加し、5分間攪拌した。次いで、系内を減圧した後、プロピレンガスを連続的に供給し、プロピレンを2.2時間重合させた。重合終了後、気相のプロピレンを窒素ガスでバージし、各100 m lのn-ヘキサンで3回、室温にて固相部を洗浄した。さらに固相部を室温で1時間減圧乾燥して、触媒成分を調製した。触媒成分に含まれるマグネシウム量を測定した結果、予備重合量は、成分(a) 1g当たり3.1 gであった。

本重合

攪拌機を設けた5リットルのステンレス製オートクレープに、窒素ガス雰囲気下で、TEALのn-ヘプタン溶液(0.1モル/リットル)6m lとジ(1-メチルブチル)ジメトキシシランのn-ヘプタン溶液(0.01モル/リットル)6m lを混合し、5分間保持したものを入れた。次いで、分子量調節剤としての水素ガス0.1リットルおよび液体プロピレン3リットルを圧入した後、反応系を70°Cに昇温した。上記で得られた触媒成分64.7mgを反応系に装入した後、1時間プロピレンの重合を行った。重合終了後、未反応のプロピレンをバージし、487.6 gの白色ポリプロピレン粉末を得た。成分(a) 1g当たりのポリプロピレン生成量(CE)は、30.9kgであった。

【0049】このホモポリプロピレンのメルトフローレート(MFR)は、0.35g/10分であり(24.50 + 1.583 (log MFR) = 23.78)、融解熱(ΔHm)は24.63 cal/gであった。また、曲げ弾性率は18,100kgf/cm²、熱変形温度は117 °Cであった。

(2) 樹脂組成物の製造

上記(1)で製造した高立体規則性ホモポリプロピレン(PP-1と称する)とリン酸系結晶核剤であるアデカスタブNA-11(旭電化(株)製、結晶核剤1と称する)とを、表1に示す割合でドライブレンドした後、二軸混練機(TEX30型、(株)日本製鋼所製、Φ30 mm

12

rpmの条件にて溶融混練し、ペレット化した。これに、タルク(富士タルク工業(株)製、LMS100、表面処理されていない)を表1に示す割合で添加し、再度ブレンドした後、前記した二軸混練機を用いて、同一条件にて溶融混練し、ペレット化した。このペレットから、物性測定用の試験片を射出成形し、これを用いて物性測定を行った。結果を表1に示す。

【0050】実施例2

(1) 高立体規則性ホモポリプロピレンの製造
成分(a)の調製

実施例1と同様にして、成分(a)を調製した。
予備重合

実施例1の(1)における予備重合の際に、2,3,4-トリメチル-3-アザシクロペンチルトリメトキシシランの代わりに、ビス(オキサシクロペント-3-イル)ジメトキシシランを用い、かつTEAL100ミリモル/リットルの代わりにトリイソブチルアルミニウム(以下、TIBALと略記する)80ミリモル/リットルを用いたこと、温度5°Cを0°Cに、重合時間2.2時間で3.0時間に、重合量3.1g/g成分(a)を3.0g/g成分(a)に変更したこと以外は同様にして予備重合を行った。

本重合

実施例1の(1)における本重合の際に、ジ(1-メチルブチル)ジメトキシシランの代わりにネオペンチルトリエトキシシランを用い、TEALの代わりにTIBALを用い、かつ水素ガス量0.1リットルを6.8リットルに変更したこと以外は同様にして本重合を行った。

【0051】このホモポリプロピレンのメルトフローレートは、39.8g/10分であり(24.50 + 1.583 (log MFR) = 27.03)、融解熱(ΔHm)は27.44 cal/gであった。

(2) 樹脂組成物の製造

上記(1)で製造した高立体規則性ホモポリプロピレン(PP-2と称する)を用いた他は実施例1の(2)と同様にして2段階の溶融混練を行い、ペレット化し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表1に示す。

【0052】実施例3

(1) 高立体規則性のプロピレン-エチレンブロック共重合体(ICPと称する)の製造
成分(a)の調製

実施例1と同様にして、成分(a)を調製した。

予備重合

実施例1と同様にして、触媒成分を調製した。

本重合

攪拌機を備えた5リットルのステンレス製オートクレープに、窒素ガス雰囲気下、TEALのn-ヘプタン溶液(0.3モル/リットル)4m lとジイソプロポキシジメトキシシランのn-ヘプタン溶液(0.08モル/リットル)

【0053】次いで、分子量調節剤として、水素ガス8.8リットルおよび液体プロピレン3.0リットルを圧入した後、反応系を70°Cに昇温した。上記で得られた予備重合触媒成分120mgを反応系に装入した後、1時間プロピレンの重合を行った（工程a）。重合終了後、容器内圧力が0.2kg/cm²・Gになるまで未反応のプロピレンと水素ガスをバージした。

【0054】工程aで得られたポリマーを少量採取した後、容器内に水素ガスを導入した。次いで、プロピレンとエチレンとのモル比が1.59の混合ガスを供給して、容器内圧力を6.05kg/cm²・Gに保ち、75°Cで1.2時間プロピレン-エチレン共重合を行った（工程b）。重合終了後、未反応ガスをバージして、粉末状白色のプロピレン-エチレンブロック共重合体462gを得た。

【0055】このプロピレン-エチレンブロック共重合体（ICP）におけるホモプロピレン部分のメルトフローレート（MFR_H）は、90g/10分であり（24.50+1.583(log MFR)=27.59）、融解熱（ΔH_m）は28.03cal/gであった。また、ICPのメルトフローレート（MFR）=30g/10分、ICPにおけるエチレン-プロピレン共重合体部分の割合（C_v）=18重量%、エチレン-プロピレン共重合体部分におけるエチレン含量（G_v）=35重量%、ICPにおけるエチレン-プロピレン共重合体部分（冷キシレン可溶分）の極限粘度【 η 】_{C_{XS}}=3であった。

(2) 樹脂組成物の製造

上記(1)で製造した高立体規則性のプロピレン-エチレンブロック共重合体（ICP）を用いた他は実施例1の(2)と同様にして2段階の溶融混練を行い、ペレット化し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表1に示す。

【0056】実施例4

実施例2の(2)において、表面処理タルク（実施例1で使用したタルク100重量部に対して、シラザン変性ポリシロキサン1重量部で処理して調製した）を用いた以外は実施例2と同様にして2段階の溶融混練を行い、ペレット化し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表1に示す。

【0057】実施例5

樹脂組成物製造の際に、結晶核剤1の代わりに結晶核剤2（p-（t-ブチル）安息香酸アルミニウム塩、シェル化学（株）製）を用い、PP-1 80重量部に対してタルク（表面処理なし）を20重量部使用した以外は実施例1と同様にして2段階の溶融混練を行い、ペレット化し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表1に示す。

【0058】実施例6

実施例2の(2)において、PP-2の量を80重量部に変更し、かつ第2段階の溶融混練の際に、エチレン-プロピレンゴム（EPR）（日本合成ゴム（株）製、EP961SP）10重量部をさらに添加したこと以外は実施例2と同様にして樹脂組成物を製造してペレット化した。次いで、このペレットから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表1に示す。

【0059】実施例7

実施例6のエチレン-プロピレンゴム（EPR）を、ステレン-エチレン-ブタジエンゴム（SEBS）（シェル化学（株）製、G1652、PS含有量=29重量%）に変更した以外は実施例6と同様にして、2段階溶融混練により樹脂組成物を製造して、ペレット化した。次いで、このペレットから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

表 1

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
成分(重量部)							
MFR ^{*1}	ΔHm ^{*2}	式(I)値 ^{*3}					
PP-1	0.35	24.63	23.78	90	-	-	80
PP-2	39.8	27.44	27.03	-	90	-	80
ICP	30	27.59	26.84	-	-	90	-
タルク(表面処理なし)				10	10	10	-
表面処理タルク				-	-	10	-
結晶核剤1				0.1	0.1	0.1	0.1
結晶核剤2				-	-	0.1	-
EPR				-	-	-	10
SEBS				-	-	-	10
溶融混練法	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階
曲げ弾性率(kgf/cm ²)	31800	31700	21700	32000	36300	24800	25500
熱変形温度(℃)	141	141	138	141	142	139	140
アイソット衝撃強度(kgf·cm/cm)	1.7	1.6	7.0	1.7	1.7	4.4	5.8

*1 ポリプロピレン系樹脂の MFR (g/10分) ; *2 ポリプロピレン系樹脂の融解熱 (ΔHm) (cal/g) ;

*3 式(I): $24.50 + 1.583 (\log MFR)$ の計算値

比較例1

樹脂組成物製造の際に、2段階で溶融混練を行わずに、すべての成分を一括して溶融混練した以外は実施例1と同様にしてペレットを作成し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表2に示す。

【0061】比較例2

樹脂組成物製造の際に、結晶核剤の量を表2に示した割合に代えた以外は比較例1と同様にして一括で溶融混練を行い、ペレット化し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表2に示す。

【0062】比較例3

樹脂組成物製造の際に、2段階で溶融混練を行わずに、すべての成分を一括して溶融混練した以外は実施例2と同様にしてペレットを作成し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表2に示す。

【0063】比較例4

* 樹脂組成物製造の際に、結晶核剤の量を表2に示した割合に代えた以外は比較例3と同様にして一括で溶融混練を行い、ペレット化し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表2に示す。

【0064】比較例5

樹脂組成物製造の際に、結晶核剤の量を表2に示したようにさらに増加した以外は比較例3と同様にして一括で溶融混練を行い、ペレット化し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表2に示す。

【0065】比較例6

樹脂組成物製造の際に、2段階で溶融混練を行わずに、すべての成分を一括して溶融混練した以外は実施例3と同様にしてペレットを作成し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表2に示す。

40 【0066】

* 【表2】

表 2

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
成分(重量部)						
MFR ^{*1}	0.35	24.63	23.78	90	90	-
PP-1	39.8	27.44	27.03	-	-	90
ICP	30	27.59	26.84	-	-	-
PP-3	9	25.4	26.04	-	-	-
タルク(表面処理なし)		10	10	10	10	10
表面処理タルク		-	-	-	-	-
結晶核剤1		0.1	0.3	0.1	0.2	0.4
結晶核剤2		-	-	-	-	-
EPR		-	-	-	-	-
SEBS		-	-	-	-	-
溶融混練法	一括	一括	一括	一括	一括	一括
曲げ弾性率(kgf/cm ²)	28800	31300	28100	30600	32200	18500
熱変形温度(℃)	139	140	138	139	141	135
アイソット衝撃強度(kgf・/cm)	1.7	1.6	1.7	1.7	1.6	7.6

*1 ポリプロピレン系樹脂の MFR (g/10分) ; *2 ポリプロピレン系樹脂の融解熱 (ΔH_m) (cal/g) ;

*3 式(I): $24.50 + 1.583 (\log MFR)$ の計算値

比較例7

樹脂組成物製造の際に、2段階で溶融混練を行わずに、すべての成分を一括して溶融混練した以外は実施例4と同様にしてペレットを作成し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表3に示す。

【0067】比較例8

樹脂組成物製造の際に、ポリプロピレン系樹脂として、PP-1の代わりに、市販のホモポリプロピレン(PP-3と称する)(東燃化学(株)製、J209、MFR=9 g/10分、 $\Delta H_m=25.4$ cal/g、 $24.50 - 1.583 (\log MFR) = 26.04$)を使用した以外は実施例1と同様にして2段階の溶融混練を行い、ペレット化し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表3に示す。

【0068】比較例9

樹脂組成物製造の際に、2段階で溶融混練を行わずに、すべての成分を一括して溶融混練した以外は実施例5と*

* 同様にしてペレットを作成し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表3に示す。

【0069】比較例10

樹脂組成物製造の際に、2段階で溶融混練を行わずに、すべての成分を一括して溶融混練した以外は実施例6と同様にしてペレットを作成し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表3に示す。

【0070】比較例11

樹脂組成物製造の際に、2段階で溶融混練を行わずに、すべての成分を一括して溶融混練した以外は実施例7と同様にしてペレットを作成し、これから試験片を作成して、実施例1と同一の物性試験に供した。結果を表3に示す。

40 【0071】

【表3】

表 3

	比較例				
	7	8	9	10	11
成分(重量部)					
MFR ^{*1}	0.35	24.63	23.78	-	-
PP-1	39.8	27.44	27.03	90	-
ICP	30	27.59	26.84	-	-
PP-3	9	25.4	26.04	-	-
タルク(表面処理なし)				80	-
表面処理タルク				80	80
結晶核剤1				-	-
結晶核剤2				-	-
EPR				10	-
SEBS				-	10
溶融混練法	一括	2段階	一括	一括	一括
曲げ弾性率(kgf/cm ²)	29800	26200	33500	22700	23500
熱変形温度(℃)	139	134	142	138	139
アイソット衝撃強度(kgf/cm)	1.7	1.9	1.7	4.5	5.6

*1 ポリプロピレン系樹脂のMFR(g/10分) ; *2 ポリプロピレン系樹脂の融解熱(ΔH_m)(cal/g) ;

*3 式(I): $24.50 + 1.583 (\log MFR)$ の計算値

表1~3から、本発明の方法(2段階の溶融ブレンド)により製造した樹脂組成物と従来の方法(一括の溶融ブレンド)により製造した樹脂組成物を比べると、アイソット衝撃強度は同程度であるが、本発明の方法により製造した樹脂組成物の方が曲げ弾性率および耐熱性が高いことがわかる(実施例1と比較例1、実施例2と比較例3、実施例3と比較例6、実施例4と比較例7、実施例5と比較例9)。

【0072】また、一括溶融混練による方法で、実施例1と同程度の曲げ弾性率を得るために、3倍量の結晶核剤を必要とすることがわかる(比較例2)。同様のことが実施例2と比較例5についてもいえるが、この場合には4倍量の結晶核剤を必要とする。

*【0073】 ΔH_m とMFRとの関係が式(I)を満足するポリプロピレン系樹脂を用いると、曲げ弾性率および耐熱性が高い樹脂組成物が得られることが分かる(実施例1および2と、比較例8)。

【0074】

30 【発明の効果】本発明によれば、タルクおよび結晶核剤を含むポリプロピレン系樹脂組成物において、タルクに吸着される結晶核剤量を減少させることができ、よって少量の結晶核剤の添加で、組成物の曲げ弾性率や耐熱性の向上効果を達成できる。さらに、 ΔH_m とMFRとの関係が式(I)を満足する高立体規則性ポリプロピレン樹脂を使用しているので、曲げ弾性率、耐熱性が非常に優れたポリプロピレン系樹脂組成物が得られる。